

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-267560

(43)Date of publication of application : 25.10.1989

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/08

(21)Application number : 63-097132

(71)Applicant : RICOH CO LTD

MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 19.04.1988

(72)Inventor : FUSHIMI HIROYUKI

NAKAYAMA NOBUHIRO

ASAHINA YASUO

AOKI MITSUO

MAKITA KAYO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC DRY TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a toner having chemical and biochemical stability and safety, and stability against environmental conditions and to obtain an image having good color reproducibility, sufficient gloss, and causing no curling by using a specified binder resin.

CONSTITUTION: The binder resin to be used is a polyol resin obtained by reacting an epoxy resin with a primary amine and a divalent phenol to extend the chain length, reacting monovalent compounds each having an active hydrogen with the epoxy groups at both ends of the epoxy resin, and further esterifying the secondary hydroxyl groups with a monocarboxylic acid, its ester, or lactone. The binder resin is obtained by introducing the flexible components into the epoxy resin to form a spongelike flexible structure, and reacting the epoxy groups of the resin with the active hydrogen compound to form the polyol resin, thus permitting the obtained image to be enhanced in color reproducibility, sufficient in gloss, and almost freed of curling, and the obtained toner to be chemically and biochemically stable, and stable against environmental conditions.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平1-267560

⑬ Int. Cl.⁴
G 03 G 9/08識別記号
3 3 1
3 6 1庁内整理番号
7265-2H
7265-2H

⑭ 公開 平成1年(1989)10月25日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全17頁)

⑮ 発明の名称 乾式電子写真用トナー

⑯ 特 願 昭63-97132

⑰ 出 願 昭63(1988)4月19日

⑱ 発 明 者 伏 見 寛 之 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑱ 発 明 者 中 山 信 広 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑱ 発 明 者 朝 比 奈 安 雄 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑱ 発 明 者 青 木 三 夫 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑱ 発 明 者 牧 田 香 世 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑲ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 ⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
 会社
 ⑳ 代 理 人 弁理士 佐田 守雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

乾式電子写真用トナー

2. 特許請求の範囲

1. 着色剤及びバインダー樹脂を主成分とする
 乾式電子写真用トナーにおいて、バインダー
 樹脂として、エポキシ樹脂を第1級アミンと
 2価フェノールと反応させ鎖長延長し、前記
 エポキシ樹脂の両末端のエポキシ基に1価の
 活性水素含有化合物を反応させ、さらに第2
 級水酸基をモノカルボン酸又はそのエステル
 誘導体又はラクトン類でエステル化すること
 によって得られたポリオール樹脂を用いたこ
 とを特徴とする乾式電子写真用トナー。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は特にカラー画像の形成に好適な乾式
 電子写真用トナーに関する。

従来技術

乾式電子写真法では感光体に常法により静電

潜像を形成し、乾式トナーで現像後、トナー画
 像をコピー用紙上に転写し、ついで熱定着（通
 常、熱ローラー使用）してコピーを得ている。
 この方法で用いられる乾式トナーは周知のよう
 にバインダー樹脂及び着色剤を主成分とし、こ
 れに必要あれば帯電制御剤、オフセット防止剤
 等の添加物を含有させたものである。ここでバ
 インダー樹脂としてはトナー用として要求され
 る特性、即ち透明性、絶縁性、耐水性、流動性
 （粉体として）、機械的強度、光沢、熱可塑性、
 粉砕性等の点からポリスチレン、スチレン-ア
 クリル系共重合体、ポリエステル樹脂、エポキ
 シ樹脂等が一般に使用され、中でもスチレン系
 樹脂が粉砕性、耐水性及び流動性に優れている
 ことから、広く使用されている。しかしスチレ
 ン系樹脂含有トナーで得られたコピーを保存す
 るために、塩化ビニル系樹脂シート製書類ホル
 ダー中に入れておくと、コピーの画像面がシー
 トと密着状態で放置されるため、シート、即ち
 塩化ビニル系樹脂に含まれる可塑剤が定着トナ

一画像に転移可塑化してこれをシート側に溶着せしめ、その結果、コピーをシートから離すと、コピーからトナー画像が一部又は全部剥離し、またシートも汚れてしまうという欠点があった。このような欠点はポリエステル樹脂含有トナーにも見られる。

以上のような塩化ビニル系樹脂シートへの転移防止策として特開昭60-263951号や同61-24025号ではスチレン系樹脂又はポリエステル樹脂に塩化ビニル系樹脂用可塑剤で可塑化されないエポキシ樹脂をブレンドする提案がなされている。

しかしこのようなブレンド樹脂を特にカラートナー用として用いた場合、異種の樹脂間の不相溶性によりオフセット性、定着画像のカール、光沢度（カラートナー画像の場合は光沢がないと貧弱な画像として見える）、着色性、透過性、発色性が問題となってくる。

これらの問題は従来のエポキシ樹脂や特開昭61-235852号で提案されるようなアセチル化変

のがあり、混練時に架橋反応を起こし、トナーとして使用できない場合がある。またこのエポキシ基の化学的活性は生化学的性、すなわち皮膚刺激等の毒性が考えられ、その存在には十分注意を要する。

またエポキシ基は親水性を示すことから、高温高湿下での吸水が著しく、帯電低下、地汚れ、クリーニング不良等の原因となる。

またエポキシ樹脂のもつ問題点として、帯電安定性も上げられる。

一般にトナーはバインダー樹脂、着色剤、帯電制御剤などから構成されている。着色剤としては様々の染料が知られており中には帯電制御性を有するものもあり、着色剤と帯電制御剤との2つの作用を有するものもある。

エポキシ樹脂をバインダー樹脂として用い、前記の様な組成でトナー化することは広く行なわれているが、問題点として染料、帯電制御剤等の分散性が上げられる。一般にバインダー樹脂と、染料、帯電制御剤等の混練は、熱ロ

性エポキシ樹脂でも全て解決されるものではない。また近年、定着用の熱ローラーとしてシリコン被覆ローラーのほかに耐久性のあるテフロン被覆ローラーが使用されるようになり、硬質で粗面なテフロン被覆のためオフセット性、定着画像のカール及び光沢の点でトナーに幅広い定着特性が要求されている。

そこでエポキシ樹脂を単独で用いることにより前記問題点を解決することが考えられるが、新たな問題点として、エポキシ樹脂のアミンとの反応性が生じてくる。

エポキシ樹脂は熱可塑樹脂であるが、一般にはエポキシ基と硬化剤とを反応させ架橋構造を組むことにより、機械的強度や耐薬品性の優れた硬化型樹脂として使用されている。硬化剤はアミン系と有機酸無水物系に大別される。

もちろん、電子写真用トナーとして用いられるエポキシ樹脂は熱可塑性樹脂として用いるものであるが、トナーとして樹脂と一緒に混練される染料、帯電制御剤の中にはアミン系のも

ールミルで行なわれ、染料、帯電制御剤等をバインダー樹脂中に均一分散させる必要がある。しかし十分に分散させることは難しく、着色剤としての染料の分散が悪いと発色が悪く着色度も低くなってしまう。また帯電制御剤等の分散が悪いと帯電分布が不均一となり、帯電不良、地汚れ、飛散、ID不足、ぼそつき、クリーニング不良など様々の不良原因となる。

また、特開昭61-219051号にはε-カプロラクトンでエステル変性したエポキシ樹脂をバインダー樹脂として使用したトナーが開示されているが、耐塩ビ性、流動性等が改良されるものの、変性量が3～90重量%もあり、軟化点が下がり過ぎ、光沢も出ない欠点があった。

また、特開昭52-86334号には、脂肪族一級または二級アミンと既製のエポキシ樹脂の末端エポキシ基とを反応させ、正帯電性を有するものが開示されているが、前で述べた様にエポキシ基とアミンとは架橋反応を起こしてしまい、トナーとして使用できない場合が考えられる。

また正帯電性が付与されるが、エポキシ基との反応では任意の帯電レベルに設定することが難しい。

さらにまた特開昭52-156632号には、エポキシ樹脂の末端エポキシ基のどちらか一方または両方をアルコール、フェノール、グリニヤール試薬、有機酸ナトリウムアセチライド、アルキルクロライド等で反応させることが開示されているが、エポキシ基が残っている場合は前述の通りアミンとの反応性、毒性、親水性等の問題を生じる。また上記反応物の中には親水性のもの、また帯電に影響するもの、またトナー化する際の粉砕性に影響するものがあり、必ずしも本発明にすべて有効ではない。

目 的

本発明の第1の目的はカラー色再現性の優れた乾式電子写真用トナーを提供することである。

本発明の第2の目的はヒートロール定着においてオフセットもなく十分な光沢を有し、且つカールが殆んどない定着画像が得られる乾式電

前記エポキシ樹脂の両末端のエポキシ基に1価の活性水素含有化合物を反応させ、さらに第2級水酸基をモノカルボン酸又はそのエステル誘導体又はラクトン類でエステル化することによって得られたポリオール樹脂を用いたことを特徴とするものである。

本発明者等はヒートロール定着においてオフセットもなく十分な光沢を有し、且つカールの少ない定着画像を得るため種々検討した結果、エポキシ樹脂をシリコンゴムのように柔軟化又は可撓化することに着目した。これに従ってエポキシ樹脂に弾性成分を導入して海島構造による柔構造を付与し、これにより柔軟化又は可撓化した変性エポキシ樹脂を作り、これをバインダー樹脂として用いたところ、前記の目的が達成できることを見出した。

さらに本発明者らは、化学的、生化学的に安定安全で環境安定性の優れたトナーを得るため種々検討した結果、エポキシ樹脂のエポキシ基と1価の活性水素含有化合物とを反応せしめた

子写真用トナーを提供することである。

本発明の第3の目的はアミン系化合物に対し安定で生化学的にも安全な乾式電子写真用トナーを提供することである。

本発明の第4の目的は環境安定性の優れた乾式電子写真用トナーを提供することである。

本発明の第5の目的は正帯電性の安定した乾式電子写真用トナーを提供することである。

本発明の第6の目的は他樹脂との相溶性が良く、かつ染料等々の分散の良いトナーを提供することである。

本発明の第7の目的はコピーの定着画像面を塩化ビニル系樹脂シートに密着させても、シートへのトナー画像の転移のない乾式電子写真用トナーを提供することである。

構 成

本発明のトナーは着色剤及びバインダー樹脂を主成分とする乾式電子写真用トナーにおいて、バインダー樹脂として、エポキシ樹脂を第1級アミンと2価フェノールと反応させ鎖長延長し、

ポリオール樹脂を作り、これをバインダー樹脂として用いたところ、前記の目的が達成できることを見出した。

さらに本発明者等は、正極性帯電が安定し、他樹脂との相溶性がよく染料等の分散の良いトナーを得るため種々検討した結果、エポキシ樹脂を第1級アミンと2価フェノール類で反応させ鎖長延長し、樹脂分子内にアミンを導入した変性エポキシ樹脂を作りこれをバインダー樹脂として用いたところ、前記目的が達成できることを見出した。

これでエポキシ樹脂に導入される弾性成分はエポキシ樹脂の第2級水酸基をエステル化することにより導入する。用いるエステル化剤としては、1価カルボン酸類、1価カルボン酸類エステル誘導体類、ラクトン類をあげることができる。この場合、エステル化率によって変性エポキシ樹脂の軟化点や定着画像の光沢等の効果を変化させることができるが、本発明ではこのエステル化率は3～20重量%程度が好ましい。

3重量%未満では十分な柔軟性又は可撓性が得られず、このため特に定着画像の光沢が不足するし、また20%を越えると、得られる変性エポキシ樹脂の軟化点が低くなり過ぎて定着性に問題が生じる上、定着画像の光沢も不足する。

エステル化剤の具体例としては、1価カルボン酸としては酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アクリル酸、オレイン酸、マーガリン酸、アラギン酸、リノール酸、リノレン酸、ヒマシ油脂肪酸、トール油脂肪酸等が挙げられ、特に炭素数6~20のものが好ましい。また1価カルボン酸エステル誘導体の具体例としては、上記カルボン酸の低級アルキルエステルなどであり、メチルエステル、エチルエステルが好ましい。またラクトン類の具体例としては、 β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等が挙げられ、特に γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラク

1価カルボン酸類として酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アクリル酸、オレイン酸、マーガリン酸、アラギン酸、リノール酸、リノレン酸、ヒマシ油脂肪酸、トール油脂肪酸等が挙げられ、通常炭素数6~25のものが好ましい。

本発明によるポリオール樹脂の基本骨格は、エポキシ樹脂を第1級アミンと2価フェノール類とで反応させ鎖長延長しである。樹脂分子中へのアミンの導入により本発明のポリオール樹脂は正極性帯電を示す。帯電制御剤添加や窒素含有ポリマーのブレンド等で得られた正帯電性樹脂と比較し、帯電の安定性が著しく向上し耐久性も十分ある。また導入量により帯電レベルを任意に設定することが可能である。さらに長鎖アルキル基を持つ第1級アミンの導入で、本発明のポリオール樹脂はくし形構造を形成することから、染顔料の分散性が向上し他樹脂との相溶性も向上する。

トンが好ましい。なお、これらエステル化剤はエポキシ樹脂に含まれる水酸基数に対応するモル数で使用される。

エポキシ樹脂は1分子中に2個のエポキシ基を有し、これらは分子鎖の末端に位置している。この両端のエポキシ基との反応を行ない、本発明の化合物により開環し化合物が結合した状態になることにより、化学的に安定で生物学的に安全であり、環境特性のすぐれた樹脂を得ることができる。

本発明で用いられる化合物としては、分子内に1個の活性水素を有する化合物である。ここで活性水素とはエポキシ基と反応しうる水素のことである。次の様な化合物が例示でき、これらの1種または2種以上を用いることができる。

1価フェノール類としてフェノール、クレゾール、イソプルピルフェノール、アミノフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、キシレノール、p-クミルフェノール等が挙げられ、通常炭素数が6~40のものが好ましい。

本発明で用いられる第1級アミンの具体例としては、脂肪族第1級アミン類としてプロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアシルアミン、パルミチルアミン、オレイルアミンなどであり、好ましくは炭素数6個ないし20個のものである。また芳香族第1級アミン類としてはアニリン、トルイジン、キシリジン、クミジン、ヘキシルアニリン、ノニルアニリン、ドデシルアニリンなどであり、好ましくはアニリンのベンゼン核に炭素数3個ないし20個アルキル基が結合した化合物である。導入されるアミン量はエポキシ樹脂100重量部に対し0.01~1.00重量%である。

この様にエポキシ樹脂のエステル化、末端エポキシ基の開環反応、及び主鎖中へのアミン導入、という3種の変性を合わせて行なうことにより、前記諸目的を達成することができる。なお個々の変性が他の変性により得られる効果を何ら阻害することはない。

一方、本発明で用いられるエポキシ樹脂としてはビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの重縮合物が代表的である。このようなエポキシ樹脂の市販品としてはエポミックR301、エポミックR302、エポミックR304、エポミックR304P、エポミックR307、エポミックR309、エポミックR362、エポミックR363、エポミックR364、エポミックR365、エポミックR366、エポミックR367(以上三井石油化学工業(株)製)等がある。

さらに液状エポキシ樹脂類とビスフェノール類との重付加反応で得られる任意の軟化点のエポキシ樹脂等もある。液状エポキシ樹脂の市販品としては、エポミックR140、エポミックR139、エポミックR140P(以上三井石油化学工業(株)製)等があり、ビスフェノール類としてはビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD等がある。

以上の説明から判るように本発明のポリオール樹脂の軟化点は母材であるエポキシ樹脂、エステル化剤及びエステル化率の3要素によって

ストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRLI、F4RH)、ファストスカーレットVD、バルカンファストルビンB、リゾールレッド、レーキレッド(C、D)、アンソシンB、ブリリアントスカーレットG、リゾールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナアクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ビーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレー

キ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノグリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物等である。使用量は一般にバインダー樹脂100重量部に対し0.1~50重量部である。

次に本発明の乾式トナーに用いられるその他の材料について説明する。

まず着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー(10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー(GR、A、RN、R)、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー(G、GR)、パーマネントイエロー(NCG)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーカーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、バラレッド、ファイセーレッド、バラクロルオルトニトロアニリンレッド、リゾールファ

キ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノグリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物等である。使用量は一般にバインダー樹脂100重量部に対し0.1~50重量部である。

本発明のトナーは耐オフセット性をいっそう向上させるために、他の異なる樹脂やワックス類を含有してもよい。具体的にはポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチ

レン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナブタレン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体などのスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、シリコーン樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エ

酸誘導体の金属塩、疎水性シリカ等である。

またその他の添加物として例えばコロイド状シリカ、疎水性シリカ、シリコーンオイル、金属石ケン、非イオン界面活性剤、脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウムなど）、金属酸化物（酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化アンチモンなど）、フルオロポリマー等を含有してもよい。

以上のような材料からなる本発明のトナーはキャリアと共に2成分系現像剤として使用しても、あるいはキャリアを含有させて1成分系現像剤として使用してもよい。ここで使用されるキャリアとしては鉄粉、フェライト、ガラスビーズ等、従来と同様である。なおこれらキャリアは樹脂を被覆したものでもよい。この場合使用される樹脂はポリ弗化炭素、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、ポリビニルアセタール、シリコーン樹脂等である。いずれにしてもトナーとキャリアとの混合割合は一般にキャリア100重量部に対しトナー0.5～

ポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが例示できる。

本発明になるポリオール樹脂は他樹脂との相溶性は向上しているが、透過性、発色性等、定着特性に悪影響を与える可能性があるので、他の樹脂等の使用量はトナーの定着特性に実質的な影響を与えない範囲内にしなければならない。

本発明になるポリオール樹脂は樹脂単体で帯電制御が成されているが、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、弗素系活性剤、サリチル酸金属塩及びサリチル

6.0重量部程度が適当である。

以下本発明を実施例によって説明する。なお部は全て重量部である。

合成例 1

攪拌装置、温度計、 N_2 導入口、冷却管付セパラブルフラスコにビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポミックR140P、三井石油化学製）2000g、ビスフェノールA 1082g、p-クミルフェノール150g、キシレン250mlを加え、 N_2 雰囲気下で70℃まで昇温し、5N塩化リチウム水溶液を加え、その後185℃まで昇温し、途中減圧下で水、キシレンを留去した。減圧解除後、ステアリルアミン96gを加え、185℃で5時間反応した。その後、 ϵ -カプロラクトン175gを加え、さらに6時間反応し、軟化点143℃、N含有量0.14重量%のポリオール樹脂（以下樹脂Aという）を得た。

合成例 2

合成例1の装置を用い、ビスフェノールA型エポキシ樹脂2100g、ビスフェノールA 1166g、

p-ノニルフェノール218g、シクロヘキシルアミン12g、ε-カプロラクトン184gを用い、合成例1と同様に合成を行ない軟化点143℃、N含有量0.04重量%のポリオール樹脂(以下樹脂Bという)を得た。

合成例 3

合成例1の装置を用い、ビスフェノールA型エポキシ樹脂2100g、ビスフェノールA1172g、p-クミルフェノール201g、ラウリルアミン23g、ε-カプロラクトン71gを用い、合成例1と同様に合成を行ない軟化点143℃、N含有量0.04重量%のポリオール樹脂(以下樹脂Cという)を得た。

合成例 4

合成例1の装置を用い、ビスフェノールA型エポキシ樹脂2087g、ビスフェノールA1061g、p-ノニルフェノール183g、ステアリルアミン168g、ε-カプロラクトン71gを用い、合成例1と同様に合成を行ない軟化点143℃、N含有量0.24重量%のポリオール樹脂(以下樹脂Dとい

キシレン250mlを加え、N₂雰囲気下で70℃まで昇温し、5N塩化リチウム水溶液を加え、その後150℃まで昇温し、途中減圧下でキシレンを留去した。

次に減圧を解除し、フェノール101g、シクロヘキシルアミン34gを加え、185℃で5時間反応させた。その後ε-カプロラクトン65gを加え、さらに6時間反応させ、軟化点142℃、N含有量0.15重量%のポリオール樹脂(以下樹脂Gという)を得た。

(以下余白)

う)を得た。

合成例 5

合成例1の装置を用い、ビスフェノールA型エポキシ樹脂2118g、ビスフェノールA1146g、p-ノニルフェノール165g、ラウリルアミン70g、ε-カプロラクトン304gを用い、合成例1と同様に合成を行ない軟化点144℃、N含有量0.13重量%のポリオール樹脂(以下樹脂Eという)を得た。

合成例 6

合成例1の装置を用い、ビスフェノールA型エポキシ樹脂2000g、ビスフェノールA1028g、p-クミルフェノール157g、シクロヘキシルアミン57g、ε-カプロラクトン282gを用い、合成例1と同様に合成を行ない軟化点142℃、N含有量0.23重量%のポリオール樹脂(以下樹脂Fという)を得た。

合成例 7

合成例1の装置を用い、ビスフェノールA型エポキシ樹脂2000g、ビスフェノールA1044g、

合成例 8

合成例1において、ステアリルアミンを加え5時間反応後、ディーンスターク装置を反応器に取り付け、ステアリン酸、キシレンを加え180~190℃キシレン還流下で6時間エステル化反応を行なった。キシレン還流を円滑に行なうため反応温度が190℃を超えるとさらに余分のキシレンを加えた。反応により生成する水はキシレンと共沸させた後、ディーンスターク装置で分離し系外に除いた。エステル化反応終了後、同温度で減圧下キシレンを留去し軟化点146℃、N含有量0.15重量%のポリオール樹脂(以下樹脂Hという)を得た。

合成例1の装置を用い、ビスフェノールA型エポキシ樹脂2500g、ビスフェノールA1294g、p-クミルフェノール294g、ステアリルアミン12g、ε-カプロラクトン22gを用い、合成例1と同様に合成を行ない軟化点130℃、N含有量0.15重量%のポリオール樹脂(以下樹脂Iという)を得た。

以下得られた樹脂A～Iについて塩酸-ジオキサン法によりエポキシ当量の測定を行なったところ、エポキシ基の反応は見られず、いずれの樹脂も樹脂中にはエポキシ基が存在せず、すべて開環されたことが確認された。

実施例 1

前記樹脂Aを用い、下記各カラートナー処方の混合物を熱ロールミルで溶融混練し、冷却後、ハンマーミルで粗粉碎後、エアージェット粉碎機で微粉碎し得られた微粉末を5～15 μ mの粒径に分級して各色トナーを作った。

イエロートナー処方：

樹脂A	100部
黄色顔料(東洋インキ製造社製 リオノールイエローFGN-T)	5部

マゼンタトナー処方：

樹脂A	100部
赤色染料(オリエント化学社製 オイルピンク#312)	4部

シアントナー処方：

樹脂A	100部
-----	------

画像でも平均光沢度18%の鮮明なフルカラー画像が得られた。なお定着下限温度は110℃、ホットオフセット発生温度は180℃であった。

また3色重ね現像により全面ベタ画像を定着したところ、カール、特に定着画像端でのカールはほとんど無く平滑画像であった。

前記の作像実験を30℃、90%の高温高湿下で行なったところ、定着画像に、ID不良、地汚れ、転写不良、ボソつきなど見られず、鮮明な画像が形成された。

更にフルカラー画像をオーバーヘッドプロジェクター(OHP)用透明シートに定着せしめ、OHPで投影したところ、全く濁りのない鮮明なフルカラー画像が投影された。更にまたフルカラー画像を塩化ビニル系樹脂シートに密着させ常温で180時間放置する保存試験を行なったところ、このシートへのトナー転移は見られず、フルカラー画像は良好に維持された。

また3色重ね現像により5万枚までランニング試験を行なったところ、定着画像に著しい変

青色顔料(東洋インキ製造社製
リオノールブルーFG-7351) 2部

マゼンタトナーで用いた赤色染料はアミン系であったが、混練時架橋反応等は見られずトナー化できた。

次に各カラートナー3.5部を鉄粉キャリア(日本鉄粉社製TEFV23)96.5部と混合して各色の2成分系現像剤を作った。

得られた現像剤の帯電量をブローオフ法により測定したところ、イエロー現像剤は+17.0 μ c/g、マゼンタ現像剤は+14.5 μ c/g、シアン現像剤は+15.6 μ c/gであった。

次にこれら3種のカラー現像剤を市販のカラー用電子写真複写機(リコー社製カラー3000の改造機)にセットし、各色毎に現像し、各トナー画像をコピー用紙に転写後、熱ローラー定着したところ、平均光沢度20%の鮮明なイエロー、マゼンタ、シアンの各単色画像が形成された。

また2色重ね現像によるレッド、ブルー、グリーンの定着画像でも平均光沢度20%の鮮明画像が形成された。更に3色重ね現像による定着

化は見られず、5万枚目の画像も地汚れ、ぼそつき等のない鮮かな画像であった。また5万枚目の帯電量は、イエロー現像剤+15.9 μ c/g、マゼンタ現像剤+14.0 μ c/g、シアン現像剤+14.8 μ c/gであり、帯電も安定していた。

また樹脂Aを用いて前記同様にして次の処方により黒色トナーを作った。

樹脂A	100部
カーボンブラック#44 (三菱カーボン㈱)	12部

これを同様に現像剤とし、市販の電子写真複写機(リコー社製FT4820)にセットし画像を形成したところ、平均光沢度20%の鮮明な画像が得られた。定着下限温度は110℃、ホットオフセット発生温度は180℃であった。定着画像端でのカールはほとんどなかった。また高温高湿下でも画像に乱れはなく鮮明であった。定着画像の塩化ビニル系シートへのトナー転移は見られなかった。一方、5万枚までのランニング試験を行なったところ、5万枚目の画像でも地

汚れ、ぼそつき等は見られず鮮明な画像であった。また帯電量は、初期+15.3 μ c/g、5万枚目+16.7 μ c/gであり、帯電も安定していた。

実施例2

前記樹脂Aを用いて実施例1と同様にしてイエロー、マゼンタ、シアンの各色トナーを作った。各カラートナーの処方は次の通りである。

イエロートナー処方：

樹脂A	100部
黄色顔料(東洋インキ製造社製 リオノールイエローFGN-T)	5部
オリエント化学社製ボントロンP-51	1部

マゼンタトナー処方：

樹脂A	100部
赤色染料(オリエント化学社製 オイルピンク#312)	4部
P-51	1部

シアントナー処方：

樹脂A	100部
青色顔料(東洋インキ製造社製 リオノールブルーFG-7351)	2部
P-51	1部

った。

高温高湿下での画像も特にみだれはなく、鮮明なものであった。

3色重ねによる5万枚までのランニング試験でも画像、帯電共に著しい変化はみられなかった。

また樹脂Aを用いて前記同様にして次の処方により黒色トナーを作った。

樹脂A	100部
カーボンブラック#44 (三菱カーボン社製)	12部
ニグロシンベースEX (オリエント化学社製)	1部

これを同様に現像剤とした。帯電量は+17.4 μ c/gであった。この現像剤を市販の電子写真複写機(リコー社製FT4820)にセットし画像を形成したところ、平均光沢度23%の鮮明な画像が形成された。定着下限温度は110℃、ホットオフセット発生温度は180℃であった。また高温高湿下でも画像に乱れはなく、定着画像の塩化ビニル系シートへのトナー転移も見られな

マゼンタトナーで用いた赤色染料はアミン系であったが、混練時架橋反応等は見られずトナー化できた。

次に各カラートナー3.5部を鉄粉キャリア(日本鉄粉社製TEFV23)96.5部と混合して各色の2成分系現像剤を作った。

得られた現像剤の帯電量をブローオフ法により測定したところ、イエロー現像剤は+18.6 μ c/g、マゼンタ現像剤は+16.0 μ c/g、シアン現像剤は+17.2 μ c/gであった。

これらの現像剤により、実施例1と同様に、単色、2色重ね及び3色重ねによる画像形成を行なったところ、単色画像、2色重ね画像及び3色重ねのフルカラー画像共に鮮明な平均光沢度23%の定着画像が得られた。

定着下限温度は110℃、ホットオフセット発生温度は180℃であった。また3色全面ベタ画像において、定着画像端でのカールは殆んど無かった。更にOHPによる投影画像は鮮明であり、塩化ビニル系樹脂シートへのトナー転移もなか

かった。さらに5万枚目までのランニング試験でも画像、帯電共に著しい変化は見られなかった。

実施例3

前記樹脂Aを用いて実施例1と同様にしてイエロー、マゼンタ、シアンの各色トナーを作った。各カラートナーの処方は次の通りである。

イエロートナー処方：

樹脂A	90部
スチレンアクリル共重合体	10部
黄色顔料(東洋インキ製造社製 リオノールイエローFGN-T)	5部

マゼンタトナー処方：

樹脂A	90部
スチレンアクリル共重合体	10部
赤色染料(オリエント化学社製 オイルピンク#312)	4部

シアントナー処方：

樹脂A	90部
スチレンアクリル共重合体	10部
青色顔料(東洋インキ製造社製 リオノールブルーFG-7351)	2部

マゼンタトナーで用いた赤色染料はアミン系であったが、混練時架橋反応等は見られずトナー化できた。

次に各カラートナー3.5部を鉄粉キャリア(日本鉄粉社製TEFV23)にシリコン樹脂をコートしたシリコンコートキャリア96.5部と混合して各色の2成分系現像剤を作った。

得られた現像剤の帯電量をブローオフ法により測定したところ、イエロー現像剤は $+18.2\mu\text{c/g}$ 、マゼンタ現像剤は $+15.7\mu\text{c/g}$ 、シアン現像剤は $+16.6\mu\text{c/g}$ であった。

これらの現像剤により、実施例1と同様に、単色、2色重ね及び3色重ねによる画像形成を行なったところ、単色画像、2色重ね画像及び3色重ねのフルカラー画像共に鮮明な平均光沢度23%の定着画像が得られた。

定着下限温度は110℃、ホットオフセット発生温度は195℃であった。また3色全面ベタ画像において、定着画像端でのカールは殆んど無かった。更にOHPによる投影画像は鮮明であり、

塩化ビニル系樹脂シートへのトナー転移もなかった。

高温高湿下での画像も特にみだれはなく、鮮明なものであった。

3色重ねによる5万枚までのランニング試験でも画像、帯電共に著しい変化はみられなかった。

また樹脂Aを用いて前記同様にして次の処方により黒色トナーを作った。

樹脂A	90部
スチレンアクリル共重合体	10部
カーボンブラック#44 (三菱カーボン社製)	12部

これを同様に現像剤とした。帯電量は $+16.1\mu\text{c/g}$ であった。この現像剤を市販の電子写真複写機(リコー社製FT4820)にセットし画像を形成したところ、平均光沢度23%の鮮明な画像が形成された。定着下限温度は110℃、ホットオフセット発生温度は195℃であった。また高温高湿下でも画像に乱れはなく、定着画像の

塩化ビニル系シートへのトナー転移も見られなかった。さらに5万枚目までのランニング試験でも画像、帯電共に著しい変化は見られなかった。

実施例4

前記樹脂Aを用いて実施例1と同様にしてイエロー、マゼンタ、シアンの各色トナーを作った。各カラートナーの処方は次の通りである。
イエロートナー処方：

樹脂A	90部
スチレンアクリル共重合体	10部
黄色顔料(東洋インキ製造社製 リオノールイエローFGN-T)	5部
オリエント化学社製ボントロンP-51	1部

マゼンタトナー処方：

樹脂A	90部
スチレンアクリル共重合体	10部
赤色染料(オリエント化学社製 オイルピンク#312)	4部
P-51	1部

シアントナー処方：

樹脂A	90部
スチレンアクリル共重合体	10部
青色顔料(東洋インキ製造社製 リオノールブルーFG-7351)	2部
P-51	1部

マゼンタトナーで用いた赤色染料はアミン系であったが、混練時架橋反応等は見られずトナー化できた。

次に各カラートナー3.5部を鉄粉キャリア(日本鉄粉社製TEFV23)にシリコン樹脂をコートしたシリコンコートキャリア96.5部と混合して各色の2成分系現像剤を作った。

得られた現像剤の帯電量をブローオフ法により測定したところ、イエロー現像剤は $+18.9\mu\text{c/g}$ 、マゼンタ現像剤は $+17.0\mu\text{c/g}$ 、シアン現像剤は $+17.8\mu\text{c/g}$ であった。

これらの現像剤により、実施例1と同様に、単色、2色重ね及び3色重ねによる画像形成を行なったところ、単色画像、2色重ね画像及び3色重ねのフルカラー画像共に鮮明な平均光沢度23%の定着画像が得られた。

定着下限温度は110℃、ホットオフセット発生温度は195℃であった。また3色全面ベタ画像において、定着画像端でのカールは殆んど無かった。更にOHPによる投影画像は鮮明であり、塩化ビニル系樹脂シートへのトナー転移もなかった。

高温高湿下での画像も地汚れ、ぼそつき等が見られず、鮮明なものであった。また3色重ねによる5万枚までのランニング試験でも画像、帯電共に著しい変化はみられず、5万枚目の画像も鮮明であった。

また樹脂Aを用いて前記同様にして次の処方により黒色トナーを作った。

樹脂A	90部
スチレンアクリル共重合体	10部
カーボンブラック [®] 44 (三菱カーボン社製)	12部
ニグロシンベースEX (オリエント化学社製)	1部

これを同様に現像剤とした。帯電量は+18.5 $\mu\text{C/g}$ であった。この現像剤を市販の電子写真

オイルピンク4312)	4部
TP-302	2部

シアントナー処方：

樹脂B	100部
青色顔料(東洋インキ製造社製 リオノールブルーFG-7351)	2部
TP-302	2部

マゼンタトナーで用いた赤色染料はアミン系であったが、混練時架橋反応等は見られずトナー化できた。

次に各カラートナー3.5部を鉄粉キャリア(日本鉄粉社製TEFV23)にシリコン樹脂をコートしたシリコンコートキャリア96.5部と混合して各色の2成分系現像剤を作った。

得られた現像剤の帯電量をブローオフ法により測定したところ、イエロー現像剤は+14.1 $\mu\text{C/g}$ 、マゼンタ現像剤は+12.8 $\mu\text{C/g}$ 、シアン現像剤は+13.3 $\mu\text{C/g}$ であった。

これらの現像剤により、実施例1と同様に、単色、2色重ね及び3色重ねによる画像形成を行なったところ、単色画像、2色重ね画像及び

複写機(リコー社製FT4820)にセットし画像を形成したところ、平均光沢度23%の鮮明な画像が形成された。定着下限温度は110℃、ホットオフセット発生温度は195℃であった。また高温高湿下でも画像に乱れはなく、定着画像の塩化ビニル系シートへのトナー転移も見られなかった。さらに5万枚目までのランニング試験でも画像、帯電共に著しい変化は見られなかった。

実施例5

前記樹脂Bを用いて実施例1と同様にしてイエロー、マゼンタ、シアンの各色トナーを作った。各カラートナーの処方は次の通りである。

イエロートナー処方：

樹脂B	100部
黄色顔料(東洋インキ製造社製 リオノールイエローFGN-T)	5部
保土谷化学工業社製TP-302	2部

マゼンタトナー処方：

樹脂B	100部
赤色染料(オリエント化学社製	

3色重ねのフルカラー画像共に鮮明な平均光沢度23%の定着画像が得られた。

定着下限温度は110℃、ホットオフセット発生温度は180℃であった。また3色全面ベタ画像において、定着画像端でのカールは殆んど無かった。更にOHPによる投影画像は鮮明であり、塩化ビニル系樹脂シートへのトナー転移もなかった。

高温高湿下での画像も地汚れ、ぼそつき等見られず、鮮明なものであった。また3色重ねによる5万枚までのランニング試験でも画像、帯電共に著しい変化はみられず、5万枚目の画像も鮮明であった。

(以下余白)

実施例 6

前記樹脂 C を用いて実施例 1 と同様にしてイエロー、マゼンタ、シアンの各色トナーを作った。各カラートナーの処方は次の通りである。

イエロートナー処方：

樹 脂 C	90 部
ポリエステル	10 部
黄色顔料(東洋インキ製造社製 リオノールイエロー FGN-T)	5 部
保土谷化学工業社製 TP-302	2 部

マゼンタトナー処方：

樹 脂 C	90 部
ポリエステル	10 部
赤色染料(オリエント化学社製 オイルピンク #312)	4 部
TP-302	2 部

シアントナー処方：

樹 脂 C	90 部
ポリエステル	10 部
青色顔料(東洋インキ製造社製 リオノールブルー FG-7351)	2 部
TP-302	2 部

塩化ビニル系樹脂シートへのトナー転移もなかった。

高温高湿下での画像も地汚れ、ぼそつき等見られず、鮮明なものであった。

3 色重ねによる 5 万枚までのランニング試験でも画像、帯電共に著しい変化は見られず、5 万枚目の画像も鮮明であった。

実施例 7

前記樹脂 D を用いて実施例 1 と同様にしてイエロー、マゼンタ、シアンの各色トナーを作った。各カラートナーの処方は次の通りである。

イエロートナー処方：

樹 脂 D	90 部
ポリエステル	10 部
黄色顔料(東洋インキ製造社製 リオノールイエロー FGN-T)	5 部

マゼンタトナー処方：

樹 脂 D	90 部
ポリエステル	10 部
赤色染料(オリエント化学社製 オイルピンク #312)	4 部

マゼンタトナーで用いた赤色染料はアミン系であったが、混練時架橋反応等は見られずトナー化できた。

次に各カラートナー 3.5 部を鉄粉キャリア(日本鉄粉社製 TEFV23) にシリコン樹脂をコートしたシリコンコートキャリア 96.5 部と混合して各色の 2 成分系現像剤を作った。

得られた現像剤の帯電量をブローオフ法により測定したところ、イエロー現像剤は $+13.3 \mu\text{c/g}$ 、マゼンタ現像剤は $+12.2 \mu\text{c/g}$ 、シアン現像剤は $+12.8 \mu\text{c/g}$ であった。

これらの現像剤により、実施例 1 と同様に、単色、2 色重ね及び 3 色重ねによる画像形成を行なったところ、単色画像、2 色重ね画像及び 3 色重ねのフルカラー画像共に鮮明な平均光沢度 23% の定着画像が得られた。

定着下限温度は 110°C 、ホットオフセット発生温度は 190°C であった。また 3 色全面ベタ画像において、定着画像端でのカールは殆んど無かった。更に OHP による投影画像は鮮明であり、

シアントナー処方：

樹 脂 D	90 部
ポリエステル	10 部
青色顔料(東洋インキ製造社製 リオノールブルー FG-7351)	2 部

マゼンタトナーで用いた赤色染料はアミン系であったが、混練時架橋反応等は見られずトナー化できた。

次に各カラートナー 3.5 部を鉄粉キャリア(日本鉄粉社製 TEFV23) 96.5 部と混合して各色の 2 成分系現像剤を作った。

得られた現像剤の帯電量をブローオフ法により測定したところ、イエロー現像剤は $+16.9 \mu\text{c/g}$ 、マゼンタ現像剤は $+14.8 \mu\text{c/g}$ 、シアン現像剤は $+15.2 \mu\text{c/g}$ であった。

これらの現像剤により、実施例 1 と同様に、単色、2 色重ね及び 3 色重ねによる画像形成を行なったところ、単色画像、2 色重ね画像及び 3 色重ねのフルカラー画像共に鮮明な平均光沢度 23% の定着画像が得られた。

定着下限温度は 110°C 、ホットオフセット発

生温度は190℃であった。また3色全面ベタ画像において、定着画像端でのカールは殆んど無かった。更にOHPによる投影画像は鮮明であり、塩化ビニル系樹脂シートへのトナー転移もなかった。

高温高湿下での画像も地汚れ、ぼそつき等見られず、鮮明なものであった。

3色重ねによる5万枚までのランニング試験でも画像、帯電共に著しい変化は見られず、5万枚目の画像も鮮明であった。

実施例8

前記樹脂Eを用いて実施例1と同様にしてイエロー、マゼンタ、シアンの各色トナーを作った。各カラートナーの処方実施例2と同様である。

マゼンタトナーで用いた赤色染料はアミン系であったが、混練時架橋反応等は見られずトナー化できた。

次に各カラートナー3.5部を鉄粉キャリア(日本鉄粉社製TEFV23)96.5部と混合して各色の2

も鮮明であった。

実施例9

前記樹脂Fを用いて実施例1と同様にしてイエロー、マゼンタ、シアンの各色トナーを作った。各カラートナーの処方は次の通りである。

イエロートナー処方：

樹脂F	90部
エポキシ樹脂	10部
黄色顔料(東洋インキ製造社製 リオノールイエローFGN-T)	5部

マゼンタトナー処方：

樹脂F	90部
エポキシ樹脂	10部
赤色顔料(東洋インキ製造社製 リオノゲンマゼンタR)	4部

シアントナー処方：

樹脂F	90部
エポキシ樹脂	10部
青色顔料(東洋インキ製造社製 リオノールブルーFG-7351)	2部

次に各カラートナー3.5部を鉄粉キャリア(日本鉄粉社製TEFV23)96.5部と混合して各色の2

成分系現像剤を作った。

得られた現像剤の帯電量をブローオフ法により測定したところ、イエロー現像剤は+18.6 μ c/g、マゼンタ現像剤は+15.9 μ c/g、シアン現像剤は+16.3 μ c/gであった。

これらの現像剤により、実施例1と同様に、単色、2色重ね及び3色重ねによる画像形成を行なったところ、単色画像、2色重ね画像及び3色重ねのフルカラー画像共に鮮明な平均光沢度23%の定着画像が得られた。

定着下限温度は110℃、ホットオフセット発生温度は180℃であった。また3色全面ベタ画像において、定着画像端でのカールは殆んど無かった。更にOHPによる投影画像は鮮明であり、塩化ビニル系樹脂シートへのトナー転移もなかった。

高温高湿下での画像も地汚れ、ぼそつき等見られず、鮮明なものであった。また3色重ねによる5万枚までのランニング試験でも画像、帯電共に著しい変化は見られず、5万枚目の画像

成分系現像剤を作った。

得られた現像剤の帯電量をブローオフ法により測定したところ、イエロー現像剤は+17.6 μ c/g、マゼンタ現像剤は+14.8 μ c/g、シアン現像剤は+15.9 μ c/gであった。

これらの現像剤により、実施例1と同様に、単色、2色重ね及び3色重ねによる画像形成を行なったところ、単色画像、2色重ね画像及び3色重ねのフルカラー画像共に鮮明な平均光沢度23%の定着画像が得られた。

定着下限温度は110℃、ホットオフセット発生温度は185℃であった。また3色全面ベタ画像において、定着画像端でのカールは殆んど無かった。更にOHPによる投影画像は鮮明であり、塩化ビニル系樹脂シートへのトナー転移もなかった。

高温高湿下での画像も地汚れ、ぼそつき等見られず、鮮明なものであった。また3色重ねによる5万枚までのランニング試験でも画像、帯電共に著しい変化は見られず、5万枚目の画像

も鮮明であった。

実施例10

前記樹脂Gを用いて実施例1と同様にしてイエロー、マゼンタ、シアンの各色トナーを作った。各カラートナーの処方は次の通りである。

イエロートナー処方：

樹脂G	90部
エポキシ樹脂	10部
黄色顔料(東洋インキ製造社製 リオノールイエローFGN-T)	5部
オリエント化学社製ポントロンP-51	1部

マゼンタトナー処方：

樹脂G	90部
エポキシ樹脂	10部
赤色顔料(東洋インキ製造社製 リオノゲンマゼンタR)	4部
P-51	1部

シアントナー処方：

樹脂G	90部
エポキシ樹脂	10部
青色顔料(東洋インキ製造社製 リオノールブルーFG-7351)	2部

られず、鮮明なものであった。また3色重ねによる5万枚までのランニング試験でも画像、帯電共に著しい変化は見られず、5万枚目の画像も鮮明であった。

実施例11

前記樹脂Hを用いて実施例1と同様にしてイエロー、マゼンタ、シアンの各色トナーを作った。各カラートナーの処方は実施例4と同様である。

マゼンタトナーで用いた赤色染料はアミン系であったが、混練時架橋反応等は見られずトナー化できた。

次に各カラートナー3.5部を鉄粉キャリア(日本鉄粉社製TEFY23)にシリコン樹脂をコートしたシリコンコートキャリア96.5部と混合して各色の2成分系現像剤を作った。

得られた現像剤の帯電量をブローオフ法により測定したところ、イエロー現像剤は+17.6 μ c/g、マゼンタ現像剤は+14.8 μ c/g、シアン現像剤は+15.5 μ c/gであった。

P-51

1部

次に各カラートナー3.5部を鉄粉キャリア(日本鉄粉社製TEFY23)96.5部と混合して各色の2成分系現像剤を作った。

得られた現像剤の帯電量をブローオフ法により測定したところ、イエロー現像剤は+18.5 μ c/g、マゼンタ現像剤は+15.6 μ c/g、シアン現像剤は+16.9 μ c/gであった。

これらの現像剤により、実施例1と同様に、単色、2色重ね及び3色重ねによる画像形成を行なったところ、単色画像、2色重ね画像及び3色重ねのフルカラー画像共に鮮明な平均光沢度23%の定着画像が得られた。

定着下限温度は110℃、ホットオフセット発生温度は185℃であった。また3色全面ベタ画像において、定着画像端でのカールは殆んど無かった。更にOHPによる投影画像は鮮明であり、塩化ビニル系樹脂シートへのトナー転移もなかった。

高温高湿下での画像も地汚れ、ぼそつき等見

これらの現像剤により、実施例1と同様に、単色、2色重ね及び3色重ねによる画像形成を行なったところ、単色画像、2色重ね画像及び3色重ねのフルカラー画像共に鮮明な平均光沢度23%の定着画像が得られた。

定着下限温度は110℃、ホットオフセット発生温度は180℃であった。また3色全面ベタ画像において、定着画像端でのカールは殆んど無かった。更にOHPによる投影画像は鮮明であり、塩化ビニル系樹脂シートへのトナー転移もなかった。

高温高湿下での画像も地汚れ、ぼそつき等見られず、鮮明なものであった。また3色重ねによる5万枚までのランニング試験でも画像、帯電共に著しい変化は見られず、5万枚目の画像も鮮明であった。

実施例12

前記樹脂Iを用いて実施例1と同様にしてイエロー、マゼンタ、シアンの各色トナーを作った。各カラートナーの処方は実施例4と同様で

ある。

マゼンタトナーで用いた赤色染料はアミン系であったが、混練時架橋反応等は見られずトナー化できた。

次に各カラートナー3.5部を鉄粉キャリア(日本鉄粉社製TEFV23)にシリコン樹脂をコートしたシリコンコートキャリア96.5部と混合して各色の2成分系現像剤を作った。

得られた現像剤の帯電量をブローオフ法により測定したところ、イエロー現像剤は $+17.7\mu\text{c/g}$ 、マゼンタ現像剤は $+15.9\mu\text{c/g}$ 、シアン現像剤は $+16.2\mu\text{c/g}$ であった。

これらの現像剤により、実施例1と同様に、単色、2色重ね及び3色重ねによる画像形成を行なったところ、単色画像、2色重ね画像及び3色重ねのフルカラー画像共に鮮明な平均光沢度23%の定着画像が得られた。

定着下限温度は105℃、ホットオフセット発生温度は170℃であった。また3色全面ベタ画像において、定着画像端でのカールは殆んど無

トオフセット発生温度は170℃であった。また高温高湿下でも画像に乱れはなく、定着画像の塩化ビニル系シートへのトナー転移も見られなかった。さらに5万枚目までのランニング試験でも画像、帯電共に著しい変化は見られなかった。

(以下余白)

かった。更にOHPによる投影画像は鮮明であり、塩化ビニル系樹脂シートへのトナー転移もなかった。

高温高湿下での画像も地汚れ、ぼそつき等見られず、鮮明なものであった。また3色重ねによる5万枚までのランニング試験でも画像、帯電共に著しい変化は見られず、5万枚目の画像も鮮明であった。

また樹脂Iを用いて前記同様にして次の処方により黒色トナーを作った。

樹 脂 I	90部
スチレンアクリル共重合体	10部
カーボンブラック ⁴⁴ (三菱カーボン社製)	12部
ニグロシンベースEX (オリエント化学社製)	1部

これを同様に現像剤とした。帯電量は $+18.5\mu\text{c/g}$ であった。この現像剤を市販の電子写真複写機(リコー社製FT4820)にセットし画像を形成したところ、平均光沢度23%の鮮明な画像が形成された。定着下限温度は105℃、ホッ

比較例1

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポミックR368、三井石油化学社製)をそのまま用いた他は実施例1と同じ処方でトナーを混練した。するとマゼンタトナーの混練中に架橋反応が起こり、熱ロールミル上で固化してしまいトナー化できなかった。

イエロー、シアントナーのみトナー化し、現像剤としたところ、帯電量はイエロー現像剤が $+10.5\mu\text{c/g}$ 、シアン現像剤が $+8.5\mu\text{c/g}$ であった。単色、2色重ねによる画像を形成したが、やや地汚れきみであり、また平均光沢度は7%しかなく、カラー画像としても貧弱なものとなった。また2色重ねの全面ベタ均一画像を定着したところ、画像全体が円筒状カールしてしまった。また高温高湿下で画像形成したところ、地汚れし、ぼそつきのある異常画像となってしまった。

2色重ね現像によりランニング試験を行なったところ、1000枚ほどで地汚れがひどくなり、

転写不良も発生し、1600枚で画像が形成されなくなってしまった。この時点で現像剤の帯電量を測定したところ、2色共に負極性となっていた。

なお初期に得られた定着画像で塩化ビニル系シートへのトナー転移はなかった。

比較例 2

合成例 1 の装置によりビスフェノール A 型エポキシ樹脂 250g、ビスフェノール A 124g、キシレン 50ml を加えた。N₂雰囲気下で 70℃まで昇温し、0.65 N 水酸化ナトリウム水溶液を加え、その後 185℃となるまで昇温し、途中減圧下で水、キシレンを留出、除去した。減圧解除し、5 時間反応後、ε-カプロラクトン 19.6g を加え、さらに 6 時間反応を行い、軟化点 140℃のエステル化変性エポキシ樹脂を得た。この樹脂を用いて実施例 1 と同じ処方でトナーを混練した。するとマゼンタトナーの混練中に架橋反応が起こり、熟ロールミル上で固化してしまいトナー化できなかった。

エポキシ樹脂 250g、ビスフェノール A 139g、p-クミルフェノール 30g、キシレン 50ml を加えた。N₂雰囲気下で 70℃まで昇温し、1.8 N 塩化リチウム水溶液を加え、その後 185℃となるまで昇温し、途中減圧下で水、キシレンを留出した。減圧解除後、さらに 5 時間反応し、軟化点 142℃のポリオール樹脂を得た。次にこの樹脂を用いて実施例 1 と同じ処方でイエロー、マゼンタ及びシアンの各色トナーを混練したところ、架橋等は発生せず、トナー化できた。得られたトナーで現像剤を作ったところ、帯電量はイエロー現像剤が +11.0 μc/g、マゼンタ現像剤が +7.2 μc/g、シアン現像剤が +9.0 μc/g であった。これらの現像剤により単色、2 色重ね及び 3 色重ね現像による画像を形成したが、いずれも平均光沢度は 7% しかなく、単色画像及び 2 色画像としては勿論、フルカラー画像としても貧弱なものとなった。また 3 色重ねの全面ベタ均一画像を定着したところ、画像全体が円筒状カールしてしまった。また高温高湿下で画像形成し

イエロー、シアントナーのみトナー化できた。これら単色トナーについて、実施例 1 と同様に現像剤を作り単色による画像形成を行ったところ、鮮明な平均光沢度 23% の定着画像が得られた。定着下限温度は 110℃、ホットオフセット発生温度は 185℃であった。また 2 色重ねの全面ベタ均一画像を定着したところ、定着画像端でのカールはほとんどなかった。しかし、高温高湿下で画像形成したところ、地汚れし、ぼそつきのある異常画像となってしまった。

2 色重ね現像によりランニング試験を行なったところ、1000 枚ほどで地汚れがひどくなり、転写不良も発生し、1600 枚で画像が形成されなくなってしまった。この時点で現像剤の帯電量を測定したところ、2 色共に負極性となっていた。

なお初期に得られた定着画像で塩化ビニル系シートへのトナー転移はなかった。

比較例 3

合成例 1 の装置により、ビスフェノール A 型

たところ、やや地汚れぎみではあるが、著しくぼそつき等の異常画像は見られなかった。

3 色重ね現像によりランニング試験を行なったところ、1000 枚ほどで地汚れがひどくなり、転写不良も発生し、1600 枚で画像が形成されなくなってしまった。その段階で現像剤の帯電量を測定したところ、3 色共に負極性となっていた。

なお塩化ビニル系シートへのトナー転移はなかった。

比較例 4

合成例 1 の装置により、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 250g、ビスフェノール A 117g、キシレン 50ml を加え、N₂雰囲気下で昇温し、0.65 N 水酸化ナトリウム水溶液を 1ml 加えた。その後 150℃となるまで昇温し、途中減圧しキシレンを留出した。減圧解除後、ステアリルアミン 11g を加え 185℃で 5 時間反応し、軟化点 142℃のアミン変性エポキシ樹脂を得た。

次にこの樹脂を用いて実施例 1 と同じ処方で

トナーを混練した。するとマゼンタトナーの混練中に架橋反応が起こり、熱ロールミル上で固化してしまいトナー化できなかった。

イエロー、シアントナーのみトナー化し、現像剤としたところ、帯電量はイエロー現像剤が $+17.6 \mu\text{C/g}$ 、シアン現像剤が $+15.2 \mu\text{C/g}$ であった。単色、2色重ねによる画像を形成したが、単色画像、2色重ね画像共に平均光沢度は7%しかなく、カラー画像としても貧弱なものとなった。また2色重ねの全面ベタ均一画像を定着したところ、画像全体が円筒状カールしてしまった。また高温高湿下で画像形成したところ、地汚れし、ぼそつきのある異常画像となってしまった。

しかし、2色重ね現像によりランニング試験を行なったところ、定着画像に著しい変化は見られず、5万枚目の画像も地汚れ、ぼそつき等のない鮮かな画像であった。また、5万枚目の帯電量は、イエロー現像剤 $+15.8 \mu\text{C/g}$ 、シアン現像剤 $+13.9 \mu\text{C/g}$ であり、帯電は安定して

いた。なお、OHPによる投影画像は良好で、また塩化ビニル系シートへのトナー転移はなかった。

以上、実施例、比較例の効果を比較すると、下記の様になる。

実施例 比較例	効果 画像光沢 カール	アミン等との 反応安定性	高温高湿 環境特性	正極性帯電 耐久性
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	○
実施例7	○	○	○	○
実施例8	○	○	○	○
実施例9	○	○	○	○
実施例10	○	○	○	○
実施例11	○	○	○	○
実施例12	○	○	○	○
比較例1	×	×	×	×
比較例2	○	×	×	×
比較例3	×	○	○	×
比較例4	×	×	○	×

○：良好
×：不可

効 果

以上述べたように、本発明の特定のバインダー樹脂を使用した乾式電子写真用トナーによれば、色再現性が良く、画像に光沢があり、画像面がカールせず、化学的、生化学的に安定安全で、環境安定であり、安定な正帯電が得られ、他樹脂との相溶性が良く染料の分散も良く、塩ビマットへ転移しないものが得られる。

特許出願人 株式会社 リコー 外1名

代理人 弁理士 佐田 守雄 外1名



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第6部門第2区分
 【発行日】平成8年(1996)7月12日

【公開番号】特開平1-267560
 【公開日】平成1年(1989)10月25日
 【年通号数】公開特許公報1-2676
 【出願番号】特願昭63-97132
 【国際特許分類第6版】

G03G 9/087
 9/09

【F I】

G03G 9/08 331 8305-2H
 361 8305-2H

手続補正書

平成7年3月8日

特許庁長官 高 島 章 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第97132号

2. 発明の名称

乾式電子写真用トナー

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 名 称 (674) 株式会社 リ コ ー
 代表者 浜 田 広

住 所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
 名 称 (588) 三井石油化学工業株式会社
 代表者 幸 田 重 育

4. 代理人

住 所 東京都千代田区麹町4丁目5番地(三102)
 氏 名 (7147) 弁理士 佐 田 守 雄
 電 話 東京 (3263) 3861~3

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

1. 明細書第3頁第8~9行記載の「同61-24025号」を「同61-240252号」と補正する。
2. 同 第5頁第3行記載の「生化学的性」を「生化学的活性」と補正する。
3. 同 第10頁第12行記載の「これで」を「ここで」と補正する。
4. 同 第10頁第15~16行記載の「1価カルボン酸類エステル」を「1価カルボン酸エステル」と補正する。
5. 同 第13頁第9行記載の「第1級アミン」を「第1級アミン類」と補正する。
6. 同 第13頁第10行記載の「しである」を「したものである」と補正する。
7. 同 第16頁第15行記載の「アンスラザンイエロー」を「アンスラゲンイエロー」と補正する。
8. 同 第16頁第19行記載の「ファイセーレッド」を「ファイヤーレッド」と補正する。
9. 同 第17頁第4行記載の「ベルカンファストル」を「バルカンファストル」と補正する。
10. 同 第17頁第15行記載の「キナアクリドンレッド」を「キナクリドンレッド」と補正する。
11. 同 第17頁第17行記載の「パーミリオン」を「パーミリオン」と補正する。
12. 同 第18頁第6行記載の「ジオキサンバイオレット」

を「ジオキサジンバイオレット」と補正する。

13. 同 第18頁第8行記載の「ビリジアン」を「ビリジアン」と補正する。

以 上